

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002593

International filing date: 18 February 2005 (18.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-234723
Filing date: 11 August 2004 (11.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

09.3.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 8 月 1 1 日

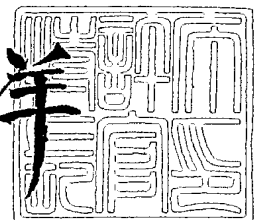
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 3 4 7 2 3
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 2 3 4 7 2 3]

出 願 人
Applicant(s): 三 菱 レ イ ヨ ン 株 式 会 社

2 0 0 5 年 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P040980
【提出日】 平成16年 8月11日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C01G 39/00
B01J 23/28

【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術
研究所内
【氏名】 辰巳 泰正

【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術
研究所内
【氏名】 内藤 啓幸

【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術
研究所内
【氏名】 黒田 徹

【特許出願人】
【識別番号】 000006035
【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】
【識別番号】 100123788
【弁理士】
【氏名又は名称】 宮崎 昭夫
【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】
【識別番号】 100106297
【弁理士】
【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】
【識別番号】 100106138
【弁理士】
【氏名又は名称】 石橋 政幸

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004- 47935
【出願日】 平成16年 2月24日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 201087
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0302596

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

1) 少なくともモリブデン、A 元素 (A はリン及び／又はヒ素である) 及び X 元素 (X はカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である) を含むモリブデン含有物を水に分散し、アルカリを加えて、pH を 8 以上とする工程、

2) 得られた混合液の pH を 6 ~ 12 に調整したのちにマグネシウムを含む化合物とアンモニア水を加え、少なくともマグネシウム及び A 元素を含む沈殿物を生成する工程、及び、

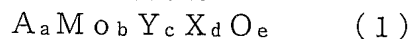
3) 工程 2) で生成した少なくともマグネシウム及び A 元素を含む沈殿物と、少なくともモリブデンを含む溶液 (回収モリブデン含有液) を分離する工程を含むことを特徴とするモリブデンの回収方法。

【請求項 2】

回収モリブデン含有液を pH 3 以下に調整して少なくともモリブデンを含む沈殿を生成し、生成した沈殿 (回収モリブデン含有沈殿) を溶液と分離する工程 4) をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のモリブデンの回収方法。

【請求項 3】

少なくともモリブデン、A 元素 (A はリン及び／又はヒ素である) 及び X 元素 (X はカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である) を含むモリブデン含有物が下記式 (1) で表される組成を有するメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のモリブデンの回収方法。



(式中、Mo、O はそれぞれモリブデン、酸素を表し、A はリン及び／又はヒ素を表し、Y は鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、バナジウム、クロム、タングステン、マンガン、銀、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、ガリウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、インジウム、イオウ、セレン、テルル、ランタン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、X はカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、a、b、c、d 及び e は各元素の原子比であり、b = 12 のとき、a = 0.1 ~ 3、c = 0 ~ 3 及び d = 0.01 ~ 3 であり、e は前記各成分の原子比を満足するのに必要な酸素の原子比である。)

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のモリブデンの回収方法で回収された回収モリブデン含有液及び／又は回収モリブデン含有沈殿 (これらを併せて、「回収モリブデン含有物」という) を用いて触媒を製造することを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項 5】

回収モリブデン含有物と共に、前記回収モリブデン含有物以外のモリブデン原料を用いて触媒を製造することを特徴とする請求項 4 に記載の触媒の製造方法。

【請求項 6】

触媒製造時に、モリブデン 12 原子に対し、アンモニアが 1 ~ 17 モル含まれていることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の触媒の製造方法。

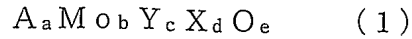
【請求項 7】

触媒製造時の全工程あるいは一部の工程において、溶液又はスラリーの液温が、通常の触媒製造で用いるモリブデン原料を使用して触媒を製造する場合よりも低いことを特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の触媒の製造方法。

【請求項 8】

触媒が下記式 (1) で表される組成を有するメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒であることを特徴とする請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の触媒の製造

方法。



(式中、M_o、Oはそれぞれモリブデン、酸素を表し、Aはリン及び／又はヒ素を表し、Yは鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、バナジウム、クロム、タングステン、マンガン、銀、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、ガリウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、インジウム、イオウ、セレン、テルル、ランタン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Xはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、a、b、c、d及びeは各元素の原子比であり、b=12のとき、a=0.1~3、c=0~3及びd=0.01~3であり、eは前記各成分の原子比を満足するのに必要な酸素の原子比である。)

【書類名】明細書

【発明の名称】モリブデンの回収方法及び触媒の製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、少なくともモリブデン、A元素（Aはリン及び／又はヒ素である）及びX元素（Xはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である）を含むモリブデン含有物より少なくともモリブデンを含む溶液（回収モリブデン含有液）又は沈殿（回収モリブデン含有沈殿）を回収する方法、及び該回収モリブデン含有液及び／又は回収モリブデン含有沈殿を用いる触媒の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

少なくともモリブデン、A元素（Aはリン及び／又はヒ素である）及びX元素（Xはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である）を含むモリブデン含有物は、例えば、イソ酪酸の酸化脱水素によるメタクリル酸の製造、メタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸の製造等で用いるヘテロポリ酸系触媒として有効であることが広く知られ、イソブチレンの直接気相酸化法によるメタクリル酸製造プロセスに使用されているものもある。

【0 0 0 3】

一般に、工業的気相酸化反応では触媒は一定期間使用され、使用期間が過ぎた触媒は反応器より取り出され、新しい触媒と交換される。この際に取り出された使用済み触媒には、例えば、モリブデン、カリウム、ルビジウム、セシウムなどの触媒製造原料として有用な元素が多く含まれている。これらの元素を回収、再利用する技術の開発あるいは使用済み触媒を再生して使用する技術の開発は経済的にも、また、環境への負荷を低減する上でも非常に重要な課題となっている。

【0 0 0 4】

使用済み触媒からの成分の回収方法について、反応に使用したヘテロポリ酸塩系触媒を水酸化ナトリウムで加熱分解した後にナトリウム型強酸性樹脂と接触させてセシウム、ルビジウム、タリウム又はカリウムを選択的に吸着分離し、吸着した元素を硫酸で溶離してそれぞれの硫酸塩として回収する工程と、前記工程で分離したヘテロポリ酸のナトリウム塩溶液をプロトン型強酸性イオン交換樹脂で処理してヘテロポリ酸を回収する触媒からの成分の回収方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0 0 0 5】

また、触媒の再生については、メタクリル酸の製造に使用した使用済み触媒を塩酸で処理する再生方法（例えば、特許文献2参照）、含窒素ヘテロ環化合物で処理する再生方法（例えば、特許文献3参照）、失活触媒に対してアンモニウム根及び硝酸根を添加する再生方法（例えば、特許文献4参照）、結晶性アンチモン酸などの無機系イオン交換体で処理する再生方法（例えば、特許文献5参照）等が知られている。

【0 0 0 6】

しかしながら、特許文献1に記載の回収方法は2つの工程でイオン交換樹脂を用いている。イオン交換樹脂を用いる回収方法では回収処理される溶液中の被回収元素の濃度を低くしなければならず、このように2つの工程でイオン交換樹脂を用いることは結果として設備面積の増大、イオン交換樹脂使用量の増加を伴い不経済であるといった問題などがある。

【0 0 0 7】

また、特許文献2～5等を示されている触媒の再生方法について、触媒はある程度のレベルまでは再生されるが、通常の方法で製造された触媒よりも寿命が短いあるいはメタクリル酸の収率が低いという問題、あるいは寿命、メタクリル酸の収率を満足するものであっても触媒再生の再現性が悪いといった問題などがある。

【特許文献1】特開平07-213922号公報

【特許文献2】特開昭54-002293号公報

【特許文献 3】特開昭 6 0 - 2 3 2 2 4 7 号公報

【特許文献 4】特開昭 6 1 - 2 8 3 3 5 2 号公報

【特許文献 5】特開平 0 6 - 2 8 5 3 7 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 8】

従って、本発明の課題は、少なくともモリブデン、A 元素（A はリン及び／又はヒ素である）及び X 元素（X はカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である）を含むモリブデン含有物、特に回収された使用済み触媒から触媒の製造に用いる新規モリブデン化合物と同様に用いる少なくともモリブデンを含む溶液（回収モリブデン含有液）又は沈殿（回収モリブデン含有沈殿）を回収する方法、及び該回収モリブデン含有液又は回収モリブデン含有沈殿を原料として触媒を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 9】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討し、モリブデン含有物をアルカリ溶液に分散させ、特定の pH 領域でマグネシウムを含む化合物を作用させることにより、モリブデンを含む各種触媒の製造に利用可能な状態でモリブデンを回収できることを見出し、本発明に至った。

【0 0 1 0】

即ち、本発明は、

- 1) 少なくともモリブデン、A 元素（A はリン及び／又はヒ素である）及び X 元素（X はカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である）を含むモリブデン含有物を水に分散し、アルカリを加えて、pH を 8 以上とする工程、
 - 2) 得られた混合液の pH を 6 ~ 12 に調整したのちに、マグネシウムを含む化合物とアンモニア水を加え、少なくともマグネシウム及び A 元素を含む沈殿物を生成する工程、及び、
 - 3) 工程 2) で生成した少なくともマグネシウム及び A 元素を含む沈殿物と、少なくともモリブデンを含む溶液（回収モリブデン含有液）を分離する工程
- を含むことを特徴とするモリブデンの回収方法、及び、
- さらに、回収モリブデン含有液に酸を加え、pH 3 以下として少なくともモリブデンを含む沈殿を生成し、生成した沈殿（回収モリブデン含有沈殿）を溶液から分離する工程 4) を含むことを特徴とする上記モリブデンの回収方法である。

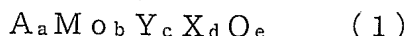
【0 0 1 1】

また、本発明は、上記モリブデンの回収方法で回収された回収モリブデン含有液又は回収モリブデン含有沈殿を用いる触媒の製造方法である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 1 2】

本発明において、モリブデンを回収するのに用いるモリブデン含有物は、少なくともモリブデン、A 元素、X 元素を含むものであり、例えば、メタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸の製造反応、イソ酪酸の酸化脱水素によるメタクリル酸の製造反応等に使用された触媒が挙げられる。なお、これらメタクリル酸製造用触媒の場合、下記式 (1) の組成のものが好ましく、

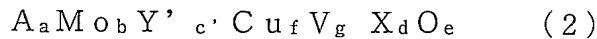


（式中、M、O はそれぞれモリブデン、酸素を表し、A はリン及び／又はヒ素を表し、Y は鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、バナジウム、クロム、タングステン、マンガン、銀、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、ガリウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、ニオブ、

タンタル、ジルコニウム、インジウム、イオウ、セレン、テルル、ランタン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Xはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、a、b、c、d及びeは各元素の原子比であり、 $b=12$ のとき、 $a=0.1\sim3$ 、 $c=0\sim3$ 及び $d=0.01\sim3$ であり、eは前記各成分の原子比を満足するのに必要な酸素の原子比である。)

【0013】

特に好ましくは、下記式(2)の組成のものである。



(式中、M o、C u、V、Oはそれぞれモリブデン、銅、バナジウム、酸素を表し、Aはリン及び/又はヒ素を表す。Y'は鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、クロム、タングステン、マンガン、銀、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、ガリウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、インジウム、イオウ、セレン、テルル、ランタン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、好ましくは鉄、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモン、ランタン及びセリウムから選ばれる。Xはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、好ましくはカリウム、ルビジウム及びセシウムから選ばれる。但し、a、b、c'、f、g、d及びeは各元素の原子比を表し、 $b=12$ のとき、 $a=0.1\sim3$ 、好ましくは $0.5\sim3$ 、 $c'=0\sim2.98$ 、好ましくは $0\sim2.5$ 、 $f=0.01\sim2.99$ 、好ましくは $0.01\sim2$ 、 $g=0.01\sim2.99$ 、好ましくは $0.01\sim2$ 及び $d=0.01\sim3$ 、好ましくは $0.1\sim3$ であり、eは前記各成分の原子比を満足するのに必要な酸素の原子比である。かつ、 $(c'+f+g)=0.02\sim3$ である。)

【0014】

なお、モリブデンが回収される触媒としては、通常メタクリル酸の製造反応等に使用されたものを用いるが、なんらかの都合で反応に使用されなくなったもの、使用途中で反応器より抜き出されたもの等を用いてもよく、特に限定されない。

【0015】

少なくともモリブデン、A元素及びX元素を含むモリブデン含有物は、まず水に分散した後、アルカリを添加する。アルカリの添加量はpH8以上となる量であるが、より好ましくはpH8.5~13となる量である。ここで用いることができるアルカリは、特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水等が挙げられ、特に水酸化ナトリウムが好ましい。また、触媒の全部あるいは一部が還元状態にあるときは、アルカリを加える前に空気焼成、塩素処理、過酸化水素処理等で、あるいはアルカリを加えた後に塩素処理、過酸化水素処理等で酸化しておくことが好ましい。

【0016】

次いで、予めpHを6~12に調整してから、マグネシウム元素を含む化合物とアンモニア水を添加する。その後、必要により再びpHを6~12に調整し、少なくともマグネシウム及びA元素を含む沈殿物を生成する。なお、マグネシウム元素を含む化合物とアンモニア水を添加する前の溶液に含まれる不溶解分を濾過等によって予め取り除いておくことが好ましい。沈殿を生成する際に加えるマグネシウム元素及びアンモニアの量は、A元素1モルに対して各1モル以上であることが好ましい。

【0017】

沈殿を生成する際に使用するマグネシウム元素を含む化合物は特に限定はされず、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム等を用いることができる。

【0018】

また、この工程2)でのpHは6~12、好ましくは7~11である。pH6未満では沈殿が発生しないか、発生しても不十分であるため、沈殿中へのA元素の捕捉が不十分となると共に、12-モリブドリン酸アンモニウム塩が沈殿となり易くなり、モリブデンの

回収率が低くなってしまうため好ましくない。一方、pH12を越えるとマグネシウム元素が水酸化マグネシウムとなってしまう、A元素の捕捉が不十分となる。

【0019】

pHの調整に用いる化合物は特に限定されないが、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、好ましくは塩酸とアンモニアである。

【0020】

マグネシウム元素を含む化合物とアンモニア水を添加した後は沈殿生成のために一定時間保持することが好ましい。このときの保持時間は0.5～24時間程度が好ましく、液の温度は常温から90℃程度とするのが好ましい。保持中は静置しておいてもよいが、攪拌することが好ましい。

【0021】

前記の沈殿生成工程で生成した少なくともマグネシウム及びA元素を含む沈殿は、少なくともモリブデンを含む溶液（回収モリブデン含有液）と分離する。沈殿物と溶液を分離する方法は特に限定されず、例えば、重力濾過、加圧濾過、減圧濾過、フィルタープレス等の濾過分離や遠心分離等の一般的な方法が適用できる。

【0022】

マグネシウム及びA元素を含む沈殿を分離して得られた少なくともモリブデンを含む溶液（回収モリブデン含有液）は、そのままでもモリブデン原料として触媒の製造に使用可能であるが、次いでpHを調整し、少なくともモリブデンを含む沈殿（回収モリブデン含有沈殿）を生成させることが好ましい。

【0023】

回収モリブデン含有沈殿を生成する際のpHは3以下が好ましく、特に好ましくは2以下である。pHの調整に用いる化合物は特に限定されず、塩酸、硝酸、硫酸等の強酸類が挙げられ、好ましくは硝酸又は塩酸である。pH調整後は沈殿生成のために一定時間保持することが好ましい。このときの保持時間は0.5～24時間程度が好ましく、液の温度は常温から90℃程度とするのが好ましい。保持中は静置しておいてもよいが、攪拌することが好ましい。

【0024】

回収モリブデン含有沈殿とその残液を分離する方法は特に限定されず、重力濾過、加圧濾過、減圧濾過、フィルタープレス等の濾過分離、遠心分離等の一般的な方法を用いることができる。また、回収モリブデン含有沈殿から不純物を除去するためには必要に応じて洗浄してもよい。この際の洗浄液は回収モリブデン含有沈殿の用途や溶解性を考慮して選ばれるが、例えば、純水、硝酸アンモニウムや塩化アンモニウム等の薄い水溶液等が挙げられる。なお、洗浄後の回収モリブデン含有沈殿物は、沈殿物中に含まれるナトリウム元素及び塩素が、モリブデン元素12モルに対して0.1モル以下であることが好ましく、0.05モル以下であることがより好ましい。

【0025】

回収モリブデン含有液から回収モリブデン含有沈殿を生成する際、回収に用いるモリブデン含有物によっては溶液中にバナジウムが含まれる場合がある。触媒の製造原料として用いる場合、製造する触媒の組成によってはバナジウムの一部又は全部を除去しておくことが好ましい。溶液からバナジウムを除去する方法は特に限定されないが、例えば、モリブデン以外にバナジウムを含む回収モリブデン含有溶液のpHを調整した後、弱塩基性陰イオン交換樹脂で吸着除去する方法や塩化アンモニウムや硫酸アンモニウムを用いて沈殿分離する方法などが挙げられる。バナジウムを除去する時期はマグネシウム及びA元素を含む沈殿を分離した後から回収モリブデン含有沈殿を生成する前であれば特に限定されない。

【0026】

本発明では、このようにして得られた回収モリブデン含有液及び／又は回収モリブデン含有沈殿を触媒の製造原料として用いることができる。以下、回収モリブデン含有液と回

収モリブデン含有沈殿を併せて「回収モリブデン化合物」ともいう。触媒製造において用いる回収モリブデン含有物の状態は特に限定されず、溶液の状態あるいは湿潤状態、乾燥状態のいずれでもよい。また、触媒の原料として酸化物の状態で使用したい場合には、これらの回収モリブデン含有物、特に回収モリブデン含有沈殿を焼成して酸化物としたものを用いることができる。焼成の条件は空気等の酸素含有ガス雰囲気下で 3 0 0 ~ 6 0 0 °C、0.5 時間以上とするのが好ましい。

【0 0 2 7】

本発明において、触媒を製造する方法は特に限定されず、共沈法、蒸発乾固法、酸化物混合法等の種々の方法から原料として用いる回収モリブデン含有物の状態に応じて適宜選択される。

【0 0 2 8】

また、触媒の製造は、回収モリブデン含有物及び／又はその焼成物のみを用いてもよいし、必要に応じて上記の回収方法以外で回収されたモリブデン原料やモリブデン鉱石から製造されるモリブデン原料等のその他のモリブデン原料（以下、「その他のモリブデン原料」ともいう）と一緒に用いてもよい。上記回収モリブデン含有物以外のモリブデン原料の製造方法は特に限定されず、例えば、モリブデン鉱石を焙焼して得られた粗三酸化モリブデンを、硝酸で洗浄した後にアンモニア水で溶解、精製し、次いで硝酸で pH を調整して得られたモリブデン酸を再びアンモニア水に溶解した後に濃縮、晶析を行って得られたパラモリブデン酸アンモニウム、パラモリブデン酸アンモニウムやモリブデン酸を焼成することによって得られた三酸化モリブデンなどが挙げられる。また、回収モリブデン含有物以外の触媒の調製に用いる原料は特に限定されず各元素の硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、酸化物、ハロゲン化物、酸素酸等を組み合わせて使用することができる。例えば、モリブデンの原料としてはパラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、モリブデン酸、塩化モリブデン等、リンの原料としては、リン酸、五酸化リン、リン酸アンモニウム等が使用できる。

【0 0 2 9】

具体的な触媒の調製方法としては、例えば、回収モリブデン含有物、必要に応じて用いる上記のその他のモリブデン原料とともに少なくとも A 元素及び X 元素を含むスラリーを乾燥したものを焼成する方法や、回収モリブデン含有物、必要により用いる上記のその他のモリブデン原料とともに少なくとも A 元素及び X 元素を含む乾式混合物を焼成する方法などが挙げられる。また、触媒の製造で、原料として用いる回収モリブデン含有物中に含まれる触媒構成元素由来の不純物含有量を考慮して、これらの元素を含む原料の添加量を調整した際は、原料中に含まれる対イオンの不足分を追加してもよい。例えば、バナジウム元素の添加量をメタバナジン酸アンモニウムの添加量を減らして調整した場合は、不足するアンモニウムイオンをアンモニア水などを加えることによって、カリウムやセシウム元素の添加量を硝酸カリウムや硝酸セシウムの添加量を減らして調整した場合は、不足する硝酸イオンを硝酸などを加えることによって調整することができる。

【0 0 3 0】

本発明では、触媒製造時にアンモニアが混合されていることが好ましい。アンモニアとしては特に限定されず、アンモニアそのものであっても、水溶液や各種酸のアンモニウム塩の形であってもよい。また、モリブデン、リン等の酸のアンモニウム塩として混合されてもよい。ここで使用するアンモニアの量は、モリブデン原子 1 2 モルに対し、1 ~ 1 7 モルであることが好ましく、特に好ましくは 2 ~ 1 3 モルである。アンモニウム塩としては、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム等が挙げられる。これらは、1 種類でも、2 種類以上であってもよく、特に限定されない。

【0 0 3 1】

本発明において、アンモニアを混合する方法は特に限定されず、回収モリブデン含有物を水に懸濁させた後にアンモニア水を加える方法や、少なくとも回収モリブデン含有物と A 元素、Y 元素などを含む液を還流下で加熱攪拌した後に所定の温度まで冷却し、アンモニア水や硝酸アンモニウムを加える方法などが挙げられる。また、混合されるアンモニア

は、回収モリブデン含有物中に含まれるものであってもよい。通常の触媒製造に用いる各種原料としてアンモニア成分を含むものを使用することによってアンモニアの添加とすることもできる。

【0032】

また、本発明の触媒製造に際し、溶液やスラリーを経由する時には、溶液、スラリーの液温は本発明の回収モリブデン含有物を使用しない通常の触媒製造の場合と同じであっても良いが、工程の一部又は全部で該通常の触媒製造の場合よりも低くすることができる。なお、その際の液温は、スラリー中の沈殿粒子の粒径分布、得られる粉の成形性、触媒の細孔分布、触媒の反応成績などより適宜決定することが好ましい。

【0033】

さらに、スラリーの乾燥方法は特に限定されず、箱型乾燥機、噴霧乾燥機、ドラム乾燥機等を用いる乾燥方法が使用できる。その際に得られる乾燥物（触媒前駆体）は成形を考慮して粉体状であることが好ましい。乾燥物はそのまま成形してもよいし、焼成した後に成形してもよい。成形方法としても特に限定されず、例えば、打錠成形、押出成形、造粒、担持等が挙げられる。担持触媒の担体としては、例えば、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、シリコンカーバイド等の不活性担体が挙げられる。成形に際しては、成形物の比表面積、細孔容積及び細孔分布を制御したり、機械的強度を高めたりする目的で、例えば、硫酸バリウム、硝酸アンモニウム等の無機塩類、グラファイト等の滑剤、セルロース類、でんぷん、ポリビニルアルコール、ステアリン酸等の有機物、シリカゾル、アルミナゾル等の水酸化物ゾル、ウイスキー、ガラス繊維、炭素繊維等の無機質繊維等の添加剤を適宜添加してもよい。

【0034】

成形した成形体を焼成する場合、焼成は反応器に充填する前に行っても、反応器の中で行ってもよい。焼成条件は、用いる触媒の原料、触媒組成、調製条件等によって異なるので一概には言えないが、通常、空気等の酸素含有ガス及び／又は不活性ガス流通下で 300～500℃、好ましくは 300～450℃で、0.5 時間以上、好ましくは 1～40 時間行われる。

【0035】

本発明の方法で製造された触媒を用いて反応を行う際の反応条件は特に限定されず、公知の反応条件を適用することができる。

【0036】

以下に、メタクロレインの気相接触酸化によりメタクリル酸を製造する場合の反応条件について説明する。

【0037】

気相接触酸化反応では、少なくともメタクロレインと分子状酸素を含む原料ガスを触媒と接触させる。通常、反応には触媒を充填した管式反応器が使用される。工業的には多数の反応管を有する多管式反応器が使用される。

【0038】

原料ガス中のメタクロレインの濃度は広い範囲で変えることができるが、1～20 容量%が好ましく、特に 3～10 容量%が好ましい。原料のメタクロレインには、水、低級飽和アルデヒド等の実質的に反応に影響を与えない不純物が少量含まれている場合があるが、このようなメタクロレイン由来の不純物が含まれていてもよい。

【0039】

原料ガスには分子状酸素が含まれている必要があるが、原料ガス中の分子状酸素の量はメタクロレインの 0.4～4 モル倍が好ましく、特に 0.5～3 モル倍が好ましい。原料ガスの分子状酸素源には空気を用いるのが工業的に有利であるが、必要に応じて純酸素で酸素を富化した空気も使用できる。また原料ガスは、窒素、炭酸ガス等の不活性ガス、水蒸気等で希釈されていることが好ましい。

【0040】

気相接触酸化の反応圧力は常圧～数気圧である。反応温度は、通常 200～450℃、

好ましくは250～400℃である。原料ガスと触媒の接触時間は通常1.5～15秒、好ましくは2～7秒である。

【実施例】

【0041】

以下、本発明を実施例により説明する。実施例において「部」は質量部である。また、含有元素（又は分子）の定量分析はICP発光分析法、原子吸光分析法により行った。メタクリル酸の製造における原料ガスと生成物の分析はガスクロマトグラフィーにより行った。

【0042】

各元素の回収率、原料であるメタクロレインの転化率、生成したメタクリル酸の選択率及び収率は以下のように定義される。

【0043】

a) 各元素の回収率

$$\text{回収率 (質量\%)} = (W_r / W_s) \times 100$$

ここで、 W_r は取得した組成物中に含まれる元素の質量であり、 W_s は回収に用いた組成物中に含まれる元素の質量である。

【0044】

b) 原料であるメタクロレインの転化率、生成したメタクリル酸の選択率及び収率

$$\text{メタクロレイン転化率 (モル\%)} = (B / A) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸選択率 (モル\%)} = (C / B) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸単流収率 (モル\%)} = (C / A) \times 100$$

ここで、Aは供給したメタクロレインのモル数、Bは反応したメタクロレインのモル数及びCは生成したメタクリル酸のモル数である。

【0045】

〔参考例1〕

(メタクリル酸製造触媒Aの製造)

パラモリブデン酸アンモニウム100部、メタバナジン酸アンモニウム4.4部及び硝酸セシウム9.2部を純水300部に70℃で溶解した。これに85質量%リン酸8.7部を純水10部に溶解した溶液を加え、ついで三酸化アンチモン5.5部を加え、攪拌しながら95℃に昇温した後、硝酸銅1.1部を純水10部に溶解した溶液を加えた。更にこの混合液を95℃で15分間攪拌した後に加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて0.85～1.70mmのものを分取し、空気流通下に380℃で5時間熱処理して触媒A（酸素原子を除く組成： $P_{1.6}M_{0.12}Sb_{0.8}Cu_{0.1}V_{0.8}Cs_1$ ）を得た。

【0046】

(メタクリル酸製造テストA)

この触媒Aを反応管に充填し、メタクロレイン5容量%、酸素10容量%、水蒸気30容量%及び窒素55容量%の混合ガスを反応温度290℃、接触時間3.6秒で通じたところ、メタクロレイン転化率82.9モル%、メタクリル酸選択率83.7モル%及びメタクリル酸単流収率69.3モル%であった。

【0047】

〔実施例1〕

(モリブデンの回収1)

参考例1のメタクリル酸製造テストAを2000時間行なった後触媒を回収した。この回収した触媒100部にはモリブデン56.3部、リン2.4部及びセシウム6.5部が含まれていた。なお、酸素を除く元素の組成は $P_{1.6}M_{0.12}Cs_1$ である。この使用後の触媒100部を純水400部に分散させた。これに45質量%水酸化ナトリウム水溶液130部を加えて60℃で3時間攪拌した。pHは12.3であった。この溶液を36質量%塩酸でpH7に中和した後に、塩化マグネシウム6水和物20.5部を純水50部に溶解させた溶液と29質量%アンモニア水4.5部を加え、さらに29質量%アンモニア水を

加えてpHを9に調整した後、攪拌しながら30℃で3時間保持し、生成した沈殿物と溶液（回収モリブデン含有液）を濾別した。このようにして得られた回収モリブデン含有液に36質量%塩酸を加えてpHを1.0に調整した後、攪拌しながら30℃で3時間保持した。このようにして得られた沈殿を濾過し、2質量%硝酸アンモニウム溶液で洗浄して「回収モリブデン含有物1」を得た。回収モリブデン含有物1は、モリブデン55.5部及びセシウム2.9部を含んでいた。また、このときのモリブデンの回収率は98.6質量%であった。

【0048】

（触媒1の製造）

上記で得られた回収モリブデン含有物1の全量（モリブデンとして55.5部）を純水280部に分散した後、29質量%アンモニア水29.1部を加えて60℃で溶解した。これにメタバナジン酸アンモニウム4.5部及び硝酸セシウム5.2部を溶解した。次いで85質量%リン酸8.9部を純水10部に溶解した溶液を加えた後に三酸化アンチモン5.6部を加え、攪拌しながら95℃に昇温した後、硝酸銅1.2部を純水10部に溶解した溶液を加えた。アンモニア量はモリブデン12モルに対し11.1モルであった。更にこの混合液を95℃で15分間攪拌した後に加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例1のメタクリル酸製造触媒Aの製造におけると同様に乾燥、成形、破碎、篩分級及び焼成を実施して触媒1を得た。この触媒1の酸素原子を除く組成は、参考例1において製造した触媒Aと同様の $P_{1.6}Mo_{12}Sb_{0.8}Cu_{0.1}V_{0.8}Cs_1$ であった。

【0049】

（メタクリル酸製造テスト1）

この触媒1を用いてメタクリル酸製造テストAと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率83.0モル%、メタクリル酸選択率83.5モル%及びメタクリル酸単流収率69.3モル%であり、触媒1は触媒Aと同等の性能であった。

【0050】

〔実施例2〕

（モリブデンの回収2）

実施例1のメタクリル酸製造テスト1において2000時間反応後の使用済み触媒100部にはモリブデン55.1部、リン2.4部、アンチモン4.5部、銅0.3部、バナジウム2.0部及びセシウム6.4部が含まれていた。なお、この回収触媒の酸素を除く元素の組成は $P_{1.6}Mo_{12}Sb_{0.8}Cu_{0.1}V_{0.8}Cs_1$ であった。この使用後触媒100部を純水400部に分散させた。これに45質量%水酸化ナトリウム水溶液130部を加え、60℃で3時間攪拌後に残さを濾別した。pHは12.1であった。この溶液を実施例1のモリブデンの回収1と同様の手順で回収モリブデン含有液を得、さらに同様の手順で回収モリブデン含有沈殿（回収モリブデン含有物2）を得た。回収モリブデン含有物2は、モリブデン53.5部、バナジウム1.8部及びセシウム2.6部を含んでいた。また、このときのモリブデンの回収率は97.1質量%であった。

【0051】

（触媒2の製造）

上記で得られた回収モリブデン含有物2の全量（モリブデンとして53.5部）を純水270部に分散した後、29質量%アンモニア水28.1部を加えて60℃で溶解した。これにメタバナジン酸アンモニウム0.2部及び硝酸セシウム5.2部を溶解した。次いで85質量%リン酸8.6部を純水10部に溶解した溶液を加えた後に三酸化アンチモン5.4部を加え、攪拌しながら95℃に昇温した後、硝酸銅1.1部を純水10部に溶解した溶液を加えた。アンモニア量はモリブデン12モルに対し11.1モルであった。更にこの混合液を95℃で15分間攪拌した後に加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例1のメタクリル酸製造触媒Aの製造におけると同様に乾燥、成形、破碎、篩分級及び焼成を実施して触媒2を得た。この触媒2の酸素原子を除く組成は、 $P_{1.6}Mo_{12}Sb_{0.8}Cu_{0.1}V_{0.8}Cs_1$ であった。

【0052】

(メタクリル酸製造テスト2)

この触媒2を用いてメタクリル酸製造テストAと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率83.1モル%、メタクリル酸選択率83.5モル%及びメタクリル酸単流収率69.4モル%であり、触媒2は触媒Aと同等の性能であった。

【0053】

〔参考例2〕

(メタクリル酸製造触媒Bの製造)

パラモリブデン酸アンモニウム100部を純水200部に70℃で溶解した。そこへメタバナジン酸アンモニウム2.8部及び85質量%リン酸8.2部を純水30部に溶解した溶液、硝酸銅1.1部を純水30部に溶解した溶液及び硝酸鉄3.8部を純水10部に溶解した溶液を順次加え、これを攪拌しながら90℃まで加熱し、液温を90℃に保ちつつ5時間攪拌し後に、硝酸セシウム9.2部を純水100部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例1の触媒Aの製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒B(酸素原子を除く組成： $P_{1.5}Mo_{12}Fe_{0.2}Cu_{0.1}V_{0.5}Cs_1$)を得た。

【0054】

(メタクリル酸製造テストB)

この触媒Bを用いて参考例1のメタクリル酸製造テストAと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率82.4モル%、メタクリル酸選択率81.3モル%及びメタクリル酸単流収率67.0モル%であった。

【0055】

〔実施例3〕

(モリブデンの回収3)

参考例2のメタクリル酸製造テストBにおいて2000時間反応後の使用済み触媒100部にはモリブデン54.6部、リン2.2部、バナジウム1.2部、銅0.3部、鉄0.5部及びセシウム6.3部が含まれていた。なお、この回収触媒の酸素を除く元素の組成は $P_{1.5}Mo_{12}Fe_{0.2}Cu_{0.1}V_{0.5}Cs_1$ であった。この使用後触媒100部を純水400部に分散させた。これに45質量%水酸化ナトリウム水溶液130部を加え、60℃で3時間攪拌後に残さを濾別した。pHは12.3であった。この溶液を実施例1のモリブデンの回収1と同様の手順で回収モリブデン含有液を得、さらに同様の手順で回収モリブデン含有沈殿(回収モリブデン含有物3)を得た。回収モリブデン含有物3は、モリブデン53.1部、バナジウム1.1部及びセシウム2.6部を含んでいた。また、このときのモリブデンの回収率は97.3質量%であった。

【0056】

(触媒3の製造)

上記で得られた回収モリブデン含有物3の全量(モリブデンとして53.1部)を純水180部に分散した後、29質量%アンモニア水27.8部を加えて60℃で溶解した。そこへメタバナジン酸アンモニウム0.2部、85質量%リン酸8.0部を純水30部に溶解した溶液、硝酸銅1.1部を純水30部に溶解した溶液及び硝酸鉄3.7部を純水10部に溶解した溶液を順次加え、これを攪拌しながら90℃まで加熱し、液温を90℃に保ちつつ5時間攪拌し後に、硝酸セシウム5.1部を純水57部に溶解した溶液を加えた。アンモニア量はモリブデン12モルに対し10.8モルであった。更にこの混合液を加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例2の触媒Bの製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒3を得た。この触媒3の酸素原子を除く組成は、 $P_{1.5}Mo_{12}Fe_{0.2}Cu_{0.1}V_{0.5}Cs_1$ であった。

【0057】

(メタクリル酸製造テスト3)

この触媒3を用いて参考例2のメタクリル酸製造テストBと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率82.6モル%、メタクリル酸選択率81.2モル%及び

メタクリル酸単流収率 67.1 モル%であり、触媒 3 は触媒 B と同等の性能であった。

【0058】

〔参考例 3〕

(メタクリル酸製造触媒 C の製造)

純水 400 部に三酸化モリブデン 100 部、85 質量%リン酸 7.3 部、五酸化バナジウム 4.7 部、酸化銅 0.9 部及び酸化鉄 0.2 部を加え、還流下で 5 時間攪拌した。得られた混合液を 50℃まで冷却した後、29 質量%アンモニア水 37.4 部を滴下し、15 分間攪拌した。次いで、硝酸セシウム 9.0 部を純水 30 部に溶解した溶液を滴下し、15 分間攪拌した後に加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例 1 の触媒 A の製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒 C (酸素原子を除く組成: $P_{1.1}Mo_{12}Fe_{0.05}Cu_{0.2}V_{0.9}Cs_{0.8}$) を得た。

【0059】

(メタクリル酸製造テスト C)

この触媒 C を用いて参考例 1 のメタクリル酸製造テスト A と同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率 87.4 モル%、メタクリル酸選択率 85.8 モル%及びメタクリル酸単流収率 75.0 モル%であった。

【0060】

〔実施例 4〕

(モリブデンの回収 4)

参考例 3 のメタクリル酸製造テスト C において 2000 時間反応後の使用済み触媒 100 部にはモリブデン 55.2 部、リン 1.6 部、バナジウム 2.2 部、銅 0.6 部、鉄 0.1 部及びセシウム 5.1 部が含まれていた。なお、この回収使用済み触媒の酸素を除く元素の組成は $P_{1.1}Mo_{12}Fe_{0.05}Cu_{0.2}V_{0.9}Cs_{0.8}$ であった。この使用後触媒 100 部を純水 400 部に分散させた。これに 45 質量%水酸化ナトリウム水溶液 130 部を加え、60℃で 3 時間攪拌後に残さを濾別した。pH は 12.4 であった。この溶液を実施例 1 のモリブデンの回収 1 と同様の手順で回収モリブデン含有液を得、ついで以下実施例 1 における同様の手順で回収モリブデン含有沈殿を単離したのち、110℃で 16 時間乾燥した。このようにして得られた乾燥物を 550℃で 3 時間焼成し、「回収モリブデン含有物 4」を得た。回収モリブデン含有物 4 には、モリブデン 53.9 部、バナジウム 2.0 部及びセシウム 2.5 部が含まれていた。また、このときのモリブデンの回収率は 97.7 質量%であった。

【0061】

(触媒 4 の製造)

純水 320 部に上記で得られた回収モリブデン含有物 4 の全量 (モリブデンとして 53.9 部)、85 質量%リン酸 5.9 部、五酸化バナジウム 0.3 部、酸化銅 0.7 部、酸化鉄 0.2 部を加え、還流下で 5 時間攪拌した。得られた混合液を 50℃まで冷却した後、29 質量%アンモニア水 30.2 部を滴下し、15 分間攪拌した。次いで、硝酸セシウム 3.7 部を純水 13 部に溶解した溶液を滴下した。アンモニア量はモリブデン 12 モルに対し 11.0 モルであった。更にこの混合液を 15 分間攪拌した後に加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例 3 の触媒 C の製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒 4 を得た。この触媒の酸素原子を除く組成は、 $P_{1.1}Mo_{12}Fe_{0.05}Cu_{0.2}V_{0.9}Cs_{0.8}$ であった。

【0062】

(メタクリル酸製造テスト 4)

この触媒 4 を用いて参考例 3 のメタクリル酸製造テスト C と同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率 87.6 モル%、メタクリル酸選択率 85.5 モル%及びメタクリル酸単流収率 74.9 モル%であり、触媒 4 は触媒 C と同等の性能であった。

【0063】

〔参考例 4〕

(メタクリル酸製造触媒 D の製造)

三酸化モリブデン100部、五酸化バナジウム2.6部、85質量%リン酸6.7部を純水800部に加え、還流下で3時間加熱攪拌した。これに酸化銅1.4部を加え、さらに還流下で2時間加熱攪拌した。還流後の混合液を50℃に冷却し、硝酸カリウム7.1部を純水40部に溶解した溶液を加え、さらに硝酸アンモニウム9.8部を純水40部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例1の触媒Aの製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒D（酸素原子を除く組成： $P_1M_{0.12}Cu_{0.3}V_{0.5}K_{1.2}$ ）を得た。

【0064】

（メタクリル酸製造テストD）

この触媒Dを用い、反応温度を285℃とした以外は参考例1のメタクリル酸製造テストAと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率85.0モル%、メタクリル酸選択率84.2モル%及びメタクリル酸単流収率71.6モル%であった。

【0065】

〔実施例5〕

（モリブデンの回収5）

参考例4のメタクリル酸製造テストDにおいて2000時間反応後の使用済み触媒100部にはモリブデン57.6部、リン1.6部、バナジウム1.3部、銅1.0部及びカリウム2.4部が含まれていた。なお、この回収使用済み触媒の酸素を除く元素の組成は $P_1M_{0.12}Cu_{0.3}V_{0.5}K_{1.2}$ であった。この使用済み触媒100部を純水400部に分散させた。これに45質量%水酸化ナトリウム水溶液130部を加え、60℃で3時間攪拌後に残さを濾別した。pHは12.2であった。この溶液を実施例1のモリブデンの回収1と同様の手順で回収モリブデン含有液を得、ついで以下同様の手順で回収モリブデン含有沈殿を単離したのち、110℃で16時間乾燥した。このようにして得られた乾燥物を550℃で3時間焼成し、「回収モリブデン含有物5」を得た。回収モリブデン含有物5には、モリブデン55.9部、バナジウム1.1部及びカリウム0.6部が含まれていた。また、このときのモリブデンの回収率は97.1質量%であった。

【0066】

（触媒5の製造）

上記の回収モリブデン含有物5の全量（モリブデンとして55.9部）、五酸化バナジウム0.2部、85質量%リン酸5.6部を純水660部に加え、還流下で3時間加熱攪拌した。これに酸化銅1.2部を加え、さらに還流下で2時間加熱攪拌した。還流後の混合液を50℃に冷却し、硝酸カリウム4.4部を純水26部に溶解した溶液を加え、さらに硝酸アンモニウム8.1部を純水35部に溶解した溶液を加えた。アンモニア量はモリブデン12モルに対し2.1モルであった。更にこの混合液を加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例4の触媒Dの製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒5を得た。この触媒の酸素原子を除く組成は、 $P_1M_{0.12}Cu_{0.3}V_{0.5}K_{1.2}$ であった。

【0067】

（メタクリル酸製造テスト5）

この触媒5を用いて参考例4のメタクリル酸製造テストDと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率85.3モル%、メタクリル酸選択率84.1モル%及びメタクリル酸単流収率71.7モル%であり、触媒5は触媒Dと同等の性能であった。

【0068】

〔参考例5〕

（メタクリル酸製造触媒Eの製造）

パラモリブデン酸アンモニウム100部、メタバナジン酸アンモニウム4.4部及び硝酸カリウム4.8部を純水400部に70℃で溶解した。これを攪拌しながら、85質量%リン酸8.2部を純水10部に溶解した溶液を加え、さらに硝酸銅1.1部を純水10部に溶解した溶液を加えた。次に、硝酸ビスマス6.9部に60質量%硝酸7.0部及び水40部を加えて得られた硝酸ビスマスの均一溶液を前記混合液に加えた後、95℃に昇

温した。これに、60質量%ヒ酸2.2部を純水10部に溶解した溶液を加え、続いて三酸化アンチモン2.1部及び二酸化セリウム1.6部を加えた。得られた水性スラリーを加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例1の触媒Aの製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒E（酸素原子を除く組成： $P_{1.5}As_{0.2}Mo_{12}Sb_{0.3}Bi_{0.3}Ce_{0.2}Cu_{0.1}V_{0.8}K_1$ ）を得た。

【0069】

（メタクリル酸製造テストE）

この触媒Eを用いて参考例1のメタクリル酸製造テストAと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率90.0モル%、メタクリル酸選択率88.2モル%及びメタクリル酸単流収率79.4モル%であった。

【0070】

〔実施例6〕

（モリブデンの回収6）

参考例5のメタクリル酸製造テストEにおいて2000時間反応後の使用済み触媒100部にはモリブデン56.4部、リン2.3部、ヒ素0.7部、バナジウム2.0部及びカリウム1.9部が含まれていた。なお、この回収使用済み触媒の酸素を除く元素の組成は $P_{1.5}As_{0.2}Mo_{12}V_{0.8}K_1$ であった。この使用後触媒100部を純水400部に分散させた。これに45質量%水酸化ナトリウム水溶液130部を加え、60℃で3時間攪拌保持した。pHは12.2であった。この溶液を実施例1のモリブデンの回収1と同様の手順で回収モリブデン含有液を得た。このようにして得られた回収モリブデン含有液に36質量%塩酸を加えてpHを6.0に調整した後、弱塩基性イオン交換樹脂（オルガノ社製、XE-583）カラムに通液した。イオン交換樹脂処理後の溶液を以下実施例1のモリブデンの回収1における同様の手順で回収モリブデン含有沈殿（回収モリブデン含有物6）を得た。回収モリブデン含有物6には、モリブデン54.3部及びカリウム0.5部が含まれていた。また、このときのモリブデンの回収率は96.2質量%であった。

【0071】

（触媒6の製造）

上記で得られた回収モリブデン含有物6の全量（モリブデンとして54.3部）、五酸化バナジウム2.1部、85質量%リン酸5.5部を純水650部に加え、還流下で3時間加熱攪拌した。これに酸化銅1.1部を加え、さらに還流下で2時間加熱攪拌した。還流後の混合液を50℃に冷却し、硝酸カリウム4.6部を純水26部に溶解した溶液を加え、さらに硝酸アンモニウム8.0部を純水35部に溶解した溶液を加えた。アンモニア量はモリブデン12モルに対し2.1モルであった。更にこの混合液を加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例4の触媒Dの製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒6を得た。この触媒の酸素原子を除く組成は、 $P_1Mo_{12}Cu_{0.3}V_{0.5}K_{1.2}$ であった。

【0072】

（メタクリル酸製造テスト6）

この触媒6を用いて参考例4のメタクリル酸製造テストDと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率85.2モル%、メタクリル酸選択率84.0モル%及びメタクリル酸単流収率71.6モル%であり、触媒6は触媒Dと同等の性能であった。

【0073】

〔参考例6〕

（メタクリル酸製造触媒Fの製造）

三酸化モリブデン100部、五酸化バナジウム3.2部及び85質量%リン酸8.7部を純水800部に加え、還流下で3時間加熱攪拌した。これに硝酸銅1.4部を加え、さらに還流下で2時間加熱攪拌した。還流後の混合液を60℃に冷却し、重炭酸セシウム12.3部を純水30部に溶解した溶液を加え15分間攪拌した。次いで、硝酸アンモニウム10部を純水30部に溶解した溶液を加え、さらに15分間攪拌した後に加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例1の触媒Aの製造と同様に乾

燥、成形、粉碎、篩分級した後に窒素流通下で400℃にて5時間焼成を実施して触媒F（酸素原子を除く組成： $P_{1.3}Mo_{12}Cu_{0.1}V_{0.6}Cs_{1.1}$ ）を得た。

【0074】

（メタクリル酸製造テストF）

この触媒Fを用い、参考例1のメタクリル酸製造テストAと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率83.4モル%、メタクリル酸選択率84.9モル%及びメタクリル酸単流収率70.8モル%であった。

【0075】

〔実施例7〕

（モリブデンの回収7）

参考例6のメタクリル酸製造テストFにおいて2000時間反応後の使用済み触媒100部にはモリブデン55.9部、リン2.0部、バナジウム1.5部、銅0.3部及びセシウム7.1部が含まれていた。なお、この回収使用済み触媒の酸素を除く元素の組成は $P_{1.3}Mo_{12}Cu_{0.1}V_{0.6}Cs_{1.1}$ であった。この使用後触媒100部を純水400部に分散させた。これに次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素12質量%）25.7部を加え、60℃で3時間攪拌した後に、45質量%水酸化ナトリウム水溶液130部を加え、更に60℃で3時間攪拌し残さを濾別した。pHは12.4であった。この溶液を実施例1のモリブデンの回収1と同様の手順で回収モリブデン含有液を得、ついで以下同様の手順で回収モリブデン含有沈殿を単離したのち、110℃で16時間乾燥した。このようにして得られた乾燥物を550℃で3時間焼成し、「回収モリブデン含有物7」を得た。回収モリブデン含有物7には、モリブデン54.1部、バナジウム1.2部及びセシウム2.9部が含まれていた。また、このときのモリブデンの回収率は96.8質量%であった。

【0076】

（触媒7の製造）

上記の回収モリブデン含有物7の全量（モリブデンとして54.1部）、五酸化バナジウム0.9部、85質量%リン酸7.0部を純水650部に加え、還流下で3時間加熱攪拌した。これに硝酸銅0.9部を加え、さらに還流下で2時間加熱攪拌した。還流後の混合液を60℃に冷却し、重炭酸セシウム5.7部を純水14部に溶解した溶液を加え15分間攪拌した。次いで、硝酸アンモニウム8.1部を純水24.4部に溶解した溶液を加えた。アンモニア量はモリブデン12モルに対し2.2モルであった。更にこの混合液を15分間攪拌した後に加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例6の触媒Fの製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒7を得た。この触媒の酸素原子を除く組成は、 $P_{1.3}Mo_{12}Cu_{0.1}V_{0.6}Cs_{1.1}$ であった。

【0077】

（メタクリル酸製造テスト7）

この触媒7を用いて参考例6のメタクリル酸製造テストFと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率83.6モル%、メタクリル酸選択率84.5モル%及びメタクリル酸単流収率70.6モル%であり、触媒7は触媒Fと同等の性能であった。

【0078】

〔参考例7〕

（メタクリル酸製造触媒Gの製造）

パラモリブデン酸アンモニウム100部、メタバナジン酸アンモニウム1.7部及び硝酸カリウム4.8部を純水300部に70℃で溶解した。これに85質量%リン酸8.2部を純水10部に溶解した溶液を加え、ついで三酸化アンチモン4.1部を加え、攪拌しながら95℃に昇温した後、硝酸銅1.1部を純水30部に溶解した溶液を加えた。続いて20質量%硝酸4.5部を加えた。混合液を加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例1の触媒Aの製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒G（酸素原子を除く組成： $P_{1.5}Mo_{12}Sb_{0.6}Cu_{0.1}V_{0.3}K_1$ ）を得た。

【0079】

(メタクリル酸製造テストG)

この触媒Gを用い、反応温度を280℃とした以外は参考例1のメタクリル酸製造テストAと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率80.2モル%、メタクリル酸選択率82.3モル%及びメタクリル酸単流収率66.0モル%であった。

【0080】

〔実施例8〕

(モリブデンの回収8)

参考例7のメタクリル酸製造テストGにおいて2000時間反応後の使用済み触媒100部にはモリブデン55.9部、リン2.3部、バナジウム0.7部、銅0.3部、アンチモン3.5部及びカリウム1.9部が含まれていた。なお、この回収触媒の酸素を除く元素の組成は $P_{1.5}Mo_{12}Sb_{0.6}Cu_{0.1}V_{0.3}K_1$ であった。この使用後触媒100部を純水400部に分散させた。これに45質量%水酸化ナトリウム水溶液130部を加え、60℃で3時間攪拌後に残さを濾別した。pHは12.1であった。この溶液を実施例1のモリブデンの回収1と同様の手順で回収モリブデン含有液を得、さらに同様の手順で回収モリブデン含有沈殿(回収モリブデン含有物8)を得た。回収モリブデン含有物8は、モリブデン54.5部、バナジウム0.6部及びカリウム0.5部を含んでいた。また、このときのモリブデンの回収率は97.5質量%であった。

【0081】

(触媒8の製造)

上記で得られた回収モリブデン含有物8の全量(モリブデンとして54.5部)を純水270部に分散した後、29質量%アンモニア水28.6部を加えて60℃で溶解した。そこへメタバナジン酸アンモニウム0.3部、及び硝酸カリウム3.6部を溶解した。これに85質量%リン酸8.2部を純水10部に溶解した溶液を加え、ついで三酸化アンチモン4.1部を加え、攪拌しながら95℃に昇温した後、硝酸銅1.1部を純水30部に溶解した溶液を加えた。続いて20質量%硝酸4.5部を加えた。アンモニア量はモリブデン12モルに対し10.6モルであった。更にこの混合液を加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例1の触媒Aの製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒7を得た。この触媒8の酸素原子を除く組成は、 $P_{1.5}Mo_{12}Sb_{0.6}Cu_{0.1}V_{0.3}K_1$ であった。

【0082】

(メタクリル酸製造テスト8)

この触媒8を用いて参考例7のメタクリル酸製造テストGと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率80.1モル%、メタクリル酸選択率82.5モル%及びメタクリル酸単流収率66.1モル%であり、触媒8は触媒Gと同等の性能であった。

【0083】

〔参考例8〕

(メタクリル酸製造触媒Hの製造)

三酸化モリブデン100部、五酸化バナジウム2.6部、85質量%リン酸6.7部及び60質量%ヒ酸2.7部を純水200部に加え、還流下で5時間加熱攪拌した。これを50℃まで冷却した後、硝酸セシウム13.5部を純水30部に溶解した溶液を加え、攪拌しながら混合液の温度を70℃に昇温した。次いで、29質量%アンモニア水34.0部を加え、得られた混合液を70℃にて90分間攪拌した後、硝酸銅2.8部を純水10部に溶解した溶液、硝酸鉄1.2部を純水10部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例1の触媒Aの製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒H(酸素原子を除く組成： $P_{1.5}As_{0.2}Mo_{12}Fe_{0.05}Cu_{0.2}V_{0.5}Cs_{1.2}$)を得た。

【0084】

(メタクリル酸製造テストH)

この触媒Hを用い、参考例1のメタクリル酸製造テストAと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率82.5モル%、メタクリル酸選択率87.6モル%及び

メタクリル酸単流収率 72.3 モル%であった。

【0085】

〔実施例 9〕

(モリブデンの回収 9)

参考例 8 のメタクリル酸製造テスト H において 2000 時間反応後の使用済み触媒 100 部にはモリブデン 55.8 部、リン 1.5 部、バナジウム 1.2 部、銅 0.6 部、鉄 0.1 部、ヒ素 0.7 部及びセシウム 7.7 部が含まれていた。なお、この回収使用済み触媒の酸素を除く元素の組成は $P_{1.5}As_{0.2}Mo_{12}Fe_{0.05}Cu_{0.2}V_{0.5}Cs_{1.2}$ であった。この使用後触媒 100 部を純水 400 部に分散させた。これに 45 質量%水酸化ナトリウム水溶液 130 部を加え、60℃で 3 時間攪拌後に残さを濾別した。pH は 12.2 であった。この溶液を実施例 1 のモリブデンの回収 1 と同様の手順で回収モリブデン含有液を得、ついで以下同様の手順で回収モリブデン含有沈殿を単離したのち、110℃で 16 時間乾燥した。このようにして得られた乾燥物を 550℃で 3 時間焼成し、「回収モリブデン含有物 9」を得た。回収モリブデン含有物 9 には、モリブデン 54.3 部、バナジウム 1.0 部及びセシウム 2.9 部が含まれていた。また、このときのモリブデンの回収率は 97.4 質量%であった。

【0086】

(触媒 9 の製造)

上記の回収モリブデン含有物 9 の全量 (モリブデンとして 54.3 部)、五酸化バナジウム 0.4 部、85 質量%リン酸 5.4 部及び 60 質量%ヒ酸 2.2 部を純水 160 部に加え、還流下で 5 時間加熱攪拌した。これを 50℃まで冷却した後、硝酸セシウム 6.7 部を純水 15 部に溶解した溶液を加え、攪拌しながら混合液の温度を 70℃に昇温した。次いで、29 質量%アンモニア水 27.4 部を加え、得られた混合液を 70℃にて 90 分間攪拌した後、硝酸銅 2.3 部を純水 8 部に溶解した溶液及び硝酸鉄 1.0 部を純水 8 部に溶解した溶液を加えた。アンモニア量はモリブデン 12 モルに対し 9.9 モルであった。更にこの混合液を加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例 8 の触媒 H の製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒 9 を得た。この触媒の酸素原子を除く組成は、 $P_{1.5}As_{0.2}Mo_{12}Fe_{0.05}Cu_{0.2}V_{0.5}Cs_{1.2}$ であった。

【0087】

(メタクリル酸の製造テスト 9)

この触媒 9 を用いて参考例 8 のメタクリル酸製造テスト H と同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率 82.7 モル%、メタクリル酸選択率 87.4 モル%及びメタクリル酸単流収率 72.3 モル%であり、触媒 9 は触媒 H と同等の性能であった。

【0088】

〔実施例 10〕

(触媒 10 の製造)

実施例 9 のモリブデンの回収 9 と同様にして得られた回収モリブデン含有物の全量 (モリブデンとして 54.3 部)、パラモリブデン酸アンモニウムを 550℃で 3 時間焼成して得られた三酸化モリブデン 50 部、五酸化バナジウム 1.7 部、85 質量%リン酸 8.8 部及び 60 質量%ヒ酸 3.6 部を純水 260 部に加え、還流下で 5 時間加熱攪拌した。これを 50℃まで冷却した後、硝酸セシウム 13.5 部を純水 30 部に溶解した溶液を加え、攪拌しながら混合液の温度を 70℃に昇温した。次いで、29 質量%アンモニア水 44.4 部を加えた。アンモニア量はモリブデン 12 モルに対し 9.9 モルであった。得られた混合液を 70℃にて 90 分間攪拌した後、硝酸銅 3.7 部を純水 13 部に溶解した溶液及び硝酸鉄 1.6 部を純水 13 部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例 8 の触媒 H の製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒 10 を得た。この触媒の酸素原子を除く組成は、 $P_{1.5}As_{0.2}Mo_{12}Fe_{0.05}Cu_{0.2}V_{0.5}Cs_{1.2}$ であった。

【0089】

(メタクリル酸の製造テスト 1 0)

この触媒 1 0 を用いて参考例 8 のメタクリル酸製造テスト H と同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率 8 2 . 9 モル%、メタクリル酸選択率 8 7 . 3 モル% 及びメタクリル酸単流収率 7 2 . 4 モル% であり、触媒 1 0 は触媒 H と同等の性能であった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 9 0 】

本発明によれば、少なくともモリブデン、A 元素（リン及び／又はヒ素）及び X 元素（カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種）を含むモリブデン含有物よりモリブデンを高率で回収することができるので、使用後のモリブデン含有物、特に使用後触媒を有効に利用できる。また、本発明を用いることにより少なくともモリブデン、A 元素及び X 元素を含むモリブデン含有物より回収した回収モリブデン含有物を原料として触媒を製造することができ、少なくともモリブデン、A 元素及び X 元素を含むモリブデン含有物、特にメタクリル酸製造触媒を使用後も有効に活用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少なくともMo、A元素及びX元素を含むMo含有物、特に回収された使用済み触媒から触媒の製造に用いる新規Mo化合物と同様に用いる少なくともMoを含む溶液又は沈殿を回収する方法、及び該回収Mo含有液又は回収Mo含有沈殿を原料として触媒を製造する方法を提供する。

【解決手段】 少なくともMo、A元素（P及び／又はAs）及びX元素（XはK、Rb、Cs及びTlからなる群から選ばれる元素である）を含むMo含有物を水に分散し、アルカリを加えて、pHを8以上とし、得られた混合液のpHを6～12に調整したのちにMgを含む化合物とアンモニア水を加え、生じた少なくともMg及びA元素を含む沈殿物を分離することにより溶液として回収Mo含有液が得られ、さらに、この回収Mo含有液に酸を加え、pH3以下として回収Mo含有沈殿物を分離する。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 P040980H
【提出日】 平成16年 9月 2日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2004-234723
【補正をする者】
【識別番号】 000006035
【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社
【代理人】
【識別番号】 100123788
【弁理士】
【氏名又は名称】 宮崎 昭夫
【電話番号】 03-3585-1882
【手続補正1】
【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 発明者
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術
研究所内
【氏名】 辰巳 奉正
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術
研究所内
【氏名】 内藤 啓幸
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術
研究所内
【氏名】 黒田 徹

【手続補正2】
【補正対象書類名】 明細書
【補正対象項目名】 0 0 6 6
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【0 0 6 6】

(触媒 5 の製造)

上記の回収モリブデン含有物 5 の全量 (モリブデンとして 5 5 . 9 部)、五酸化バナジウム 0 . 2 部、8 5 質量%リン酸 5 . 6 部を純水 6 6 0 部に加え、還流下で 3 時間加熱攪拌した。これに酸化銅 1 . 2 部を加え、さらに還流下で 2 時間加熱攪拌した。還流後の混合液を 5 0 ℃に冷却し、硝酸カリウム 4 . 4 部を純水 2 6 部に溶解した溶液を加え、さらに硝酸アンモニウム 8 . 1 部を純水 3 5 部に溶解した溶液を加えた。アンモニア量はモリブデン 1 2 モルに対し 2 . 1 モルであった。更にこの混合液を加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例 4 の触媒 D の製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒 5 を得た。この触媒の酸素原子を除く組成は、 $P_{1.0}M_{0.12}Cu_{0.3}V_{0.5}K_{1.2}$ であった。

【その他】 本特許出願にあたり、代理人が願書を作成する際に、特許出願人・三菱レイヨン株式会社の発明者の「辰巳 奉正」の名前を誤っ

て「辰巳 泰正」と記載してしまいました。

特願 2 0 0 4 - 2 3 4 7 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 0 3 5]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

氏 名

三菱レイヨン株式会社